

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10025566  
PUBLICATION DATE : 27-01-98

APPLICATION DATE : 12-07-96  
APPLICATION NUMBER : 08183858

APPLICANT : YAMAGUCHI PREF GOV;

INVENTOR : NAKAMURA TAKASHI;

INT.CL. : C23C 14/32 C23C 14/06

TITLE : FORMATION OF COMPOSITE HARD FILM EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE  
OXIDATION RESISTANCE BY ION PLATING

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain coating excellent in high temp. oxidation resistance by generating Al vapor and Cr vapor from a generating source of Al vapor and Cr vapor arranged in a vacuum chamber, simultaneously introducing gaseous nitrogen into the vacuum chamber and forming Al-Cr-N composite hard film on a substrate.

SOLUTION: Al and Cr are melted in a crucible arranged in a vacuum chamber to generate Al vapor and Cr vapor. Otherwise, to a target of Al and Cr, sputtering or arc discharge is used to generate Al vapor and Cr vapor. The compsn. of metals in the crucible or that of the target is preferably composed of, by atom, 25 to 75% Al and 75 to 25% Cr. Gaseous nitrogen is introduced into the mixed vapor of Al and Cr to generate plasma and to form Al-Cr-N composite hard coating, on a substrate. Its heat resistance can be improved to the level of 1,000°C.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25566

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/32			C 2 3 C 14/32	Z
14/06			14/06	A

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-183858

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 391016082

山口県

山口県山口市滝町1番1号

(72) 発明者 井手 幸夫

山口県山口市赤妻町13-37

(72) 発明者 棚田 和典

山口県山口市大字吉敷3745-13 (ハイム J M102号)

(72) 発明者 中村 崇

福岡県福岡市南区大池 2-6-11

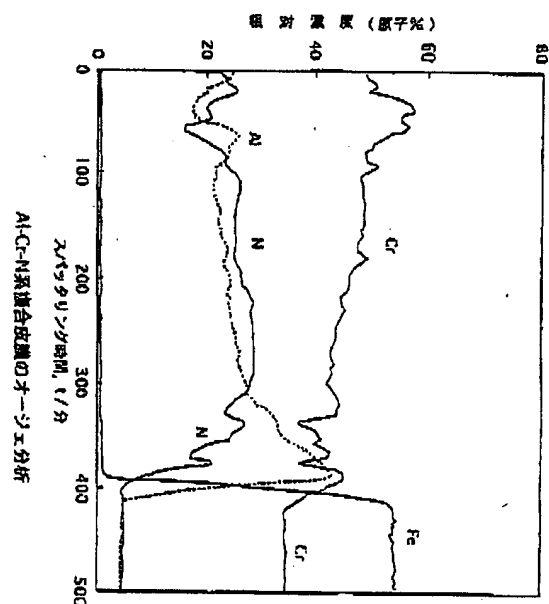
(74) 代理人 弁理士 村田 幸雄

(54) 【発明の名称】 イオンブレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法

(57) 【要約】

【課題】 イオンブレーティングを用いて基板上に飛躍的に向上した耐高温酸化特性 (耐高温酸化温度: 1000℃程度) を有する Al-Cr-N 系複合硬質皮膜を形成する。

【解決手段】 真空チャンバー内に配置された Al と Cr の蒸気発生源から、Al と Cr の混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物である Al-Cr-N 系複合硬質皮膜を基板上に形成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】真空チャンバー内に配置されたAl蒸気とCr蒸気の発生源から、Al蒸気とCr蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記AlとCrの混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項2】真空チャンバー内に配置されたルツボを用いて、AlとCrを溶融し、AlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項3】真空チャンバー内に配置されたAlとCrのターゲットにスパッタリング又はアーク放電を用いてAlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項4】ルツボ内の金属又はターゲットが、Al 25～75原子%、Cr 75～25原子%からなるものであることを特徴とする請求項2又は3に記載のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオンプレーティングを用いて基板上に耐高温酸化特性を飛躍的に向上させたAl-Cr-N系複合硬質皮膜を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、イオンプレーティングをはじめとしたPVD法を用いて、基板上に高付加価値な皮膜を形成する技術の開発が盛んに試みられている。そして、イオンプレーティングで最も応用が進んでいるTiN皮膜は、従来にはない優れた耐摩耗性や装飾性を有していることから、工具、金型、眼鏡や時計のフレーム等に多く適用されている。しかしながら、TiN皮膜は約500℃以上になると酸化が始まるため、高温にさらされる機械部品、工具、金型等への適用は不可能である。そこで改善技術として現在ではTiNにAlを添加することで、その耐酸化特性を向上させることが一般的に行われている。しかしながら、この改善技術では耐熱温度はせいぜい800℃までが限界であり、それ以上の高温における耐酸化特性の向上技術は存在しないのが現状である。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、イオンプレーティングを用いて基板上に、従来に比して耐高温酸化特性を飛躍的に向上した複合硬質皮膜を形成させることに成功し、本発明をなすに至った。

【0004】すなわち本発明は下記構成の複合硬質皮膜の形成法である。

(1)真空チャンバー内に配置されたAl蒸気とCr蒸気の発生源から、Al蒸気とCr蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記AlとCrの混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(2)真空チャンバー内に配置されたルツボを用いて、AlとCrを溶融し、AlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(3)真空チャンバー内に配置されたAlとCrのターゲットにスパッタリング又はアーク放電を用いてAlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(4)ルツボ内の金属又はターゲットが、Al 25～75原子%、Cr 75～25原子%からなるものであることを特徴とする(2)項又は(3)項に記載のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【0005】上記において、イオンプレーティングでの金属の蒸発方法には、電子銃による方法、ホローカソードによる方法、スパッタリングによる方法、アーク放電による方法等が挙げられるが、本発明の実施にはいずれの方法も採用可能である。すなわち、何らかの方法で真空中でAl及びCrを蒸発させ、同時に窒素を導入し、プラズマを発生させて反応生成物を基板上に成膜形成すればよいのである。電子銃による場合、Al、Crの蒸発源(ルツボ)は、二つ必要であるが、適当な組成比のAlCr合金あるいはAl粒とCr粒の混合物を用いれば一つで構わない。蒸発源が二つの場合は、それぞれの電子銃の出力を調節してAl及びCrの各蒸発量を制御することができる。蒸発源が一つの場合は、目的とするAlとCrの組成比に適したAlCr合金あるいはAl粒とCr粒の混合物を用いる。スパッタリング法、アーク放電法を採用する場合は、AlとCrの2つのターゲ

ットを用いてもよいし、目的とする皮膜の、Al/Cr組成比のターゲットなら1つで簡単に成膜が可能である。真空チャンバー内におけるルツボ内の金属又はターゲットに、Al25~75原子%、Cr75~25原子%からなるものを使用することは、基板上に非常に優れた耐高温酸化特性を有する皮膜を形成可能となるために好ましい。

【0006】本発明により形成される皮膜の特徴は、従来のTi-Al-N系膜では800℃までの使用が限界であったものが、本発明に係るAl-Cr-N系膜は1000℃以上での使用も可能なことである。なお、Al-Cr-N系皮膜中のAl/Cr原子比は、0.1~2.0であることが、特に優れた耐高温酸化特性を示すため好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

【0008】

【実施例】

実施例1：図6に概略構成図を示すイオンプレーティング装置を用いて、活性化反応性蒸着法(ARE法)により、Al-Cr-N系皮膜の形成を行った。図中、1は真空チャンバー、2はルツボ、2aは電子銃、3は基板、4はプローブ(イオン化促進用補助電極)、5は反応ガス供給自動調整弁、6はヒータ、7は発光分光装置、8は質量分析装置、9は電子銃電源、10はプラズマ制御装置、11はフィラメント電源、12はフィラメントである。AlCr合金をルツボに入れ、反応ガスとして窒素を導入し、EBエミッション電流180mA、処理圧 $1.3 \times 10^{-4}$  Torr、プローブ電圧90V、バイアス電圧-50V、フィラメント電流22A、基板温度350℃で、30分間保持し、活性化反応性蒸着法(ARE法)にてSKH51基板上に成膜した。その結果、SKH51基板上に、900℃で1時間酸化雰囲気中でも耐え得るAl-Cr-N複合皮膜が形成された。実験のためルツボ内の蒸発源として用いた蒸着合金は、6種のAlCr合金であって、その内のCr含有率は、5原子%、10原子%、20原子%、25原子%、50原子%及び75原子%のものであった。その結果、いずれのCr含有率のものにおいても成膜が可能であった。なお、蒸着合金としてAlのみを用いた場合と、Crのみを用いた場合の成膜も行った。上記実験において蒸発源のAlとCrの組成比を変化させた場合に得られた各種皮膜のX線回折パターンの変化を図1に示す。図中、(a)は蒸発源がAlからなるもの、(b)はAl75原子%、Cr25原子%からなるもの、(c)はAl50原子%、Cr50原子%からなるもの、(d)はAl25原子%、Cr75原子%からなるもの、及び(e)はCrからなるものを示す。図1から、いずれの組成についても成膜が可能であるが、

(b) Al75原子%、Cr25原子%を境界として、結晶構造が変化することが解る。得られた皮膜の耐高温酸化特性は、6種の皮膜はいずれも900℃の高温下で酸化されず、特にAl50原子%Cr50原子%の合金組成の蒸発源を用いて得られた皮膜は1000℃でも酸化されなかった。以上のことからAl-Cr-N系膜は、従来のTi-Al-N系膜(耐高温酸化特性800℃以下)と比較すると、耐高温酸化特性が200℃程度向上することが明らかとなった。

【0009】図2に、前記蒸発源としてAl50原子%Cr50原子%合金を用いて作成した皮膜のオージェ分析による組成分布を示す。その結果から、Al、Cr及び窒素はかなり歪に分布しているものの、AlとCrの窒化物を形成していることが解る。得られたAl-Cr-N系膜の厚さは、表面あらさ計で皮膜の段差を測定したところ、約1.2μmであった。表面からスパッタすると図2のように約400分で基板の組成である鉄が現れることにより、スパッタ時間400分は膜厚に換算して約1.2μmに相当する。また、得られた皮膜はHvで約2100(荷重10g)の硬度であって、ほぼTiNに近い値であった。この皮膜を1000℃で1時間酸化雰囲気中で保持後、急冷した後のオージェ分析の結果を図3に示す。図のようにスパッタ時間約450分が酸化層を含めた皮膜の厚さとなっている。酸化されている厚さは、酸素がスパッタ時間約150分で急激に減少することから、皮膜全体の約1/3と考えられるが、酸化された部分がまだ残っており、酸化が膜内だけで基板までには及んでいないことが解る。

【0010】実施例2：イオンプレーティングの一つであるスパッタリング法により、Al50原子%Cr50原子%をターゲットとしてAl-Cr-N系膜の成膜を試みたところ、ARE法での結果と同様に成膜が可能であった。得られた成膜はARE法で作成したものと同様に1000℃においても、酸化されないことが明らかとなった。スパッタリング法にて作成した皮膜のオージェによる組成分布を図4に示す。スパッタリング法で作成した皮膜のAl、Cr及び窒素は、ARE法で作成したものと対比すると均一に分布している。この皮膜を1000℃で30分間酸化雰囲気中で保持後、急冷した後のオージェ分析の結果を図5に示す。図5より、酸化は皮膜のほぼ表面のみで停止しており、ARE法による皮膜と同様に優れた耐高温酸化特性を有していることが解る。

【0011】

【発明の効果】上記のとおり、本発明によれば、

- ①、産業界のあらゆる分野で高温酸化雰囲気中にさらされる金属部品、金属製品を酸化から保護することが可能となり、従来製造が困難で高価なセラミックス製品しか使用できなかった環境下でもその使用が可能となる。
- ②、従来のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性

に優れた複合硬質皮膜では、800℃が使用限界であったところ、1000℃前後にまで向上させることができるため、高温にさらされる工業製品の耐久性を飛躍的に向上させることができ、かつ産業上の適用分野を大幅に拡張することができる。

③. 新たな装置を用いなくとも従来の装置で、本発明に係る耐高温酸化複合皮膜が、安価に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で形成された皮膜のX線回折パターン図。

【図2】実施例1で蒸発源としてAl50原子%Cr50原子%合金を用いて作成したAl-Cr-N系耐高温酸化特性の優れた皮膜のオージェによる組成分布図。

【図3】実施例1でAl50原子%Cr50原子%合金を用いて作成したAl-Cr-N系耐高温酸化特性の優れた皮膜を1000℃で1時間酸化雰囲気中で保持後、急冷した皮膜、のオージェ分析による組成分布図。

【図4】実施例2でスパッタリング法により、Al50原子%Cr50原子%をターゲットとして形成されたAl-Cr-N系皮膜のオージェによる組成分布図。

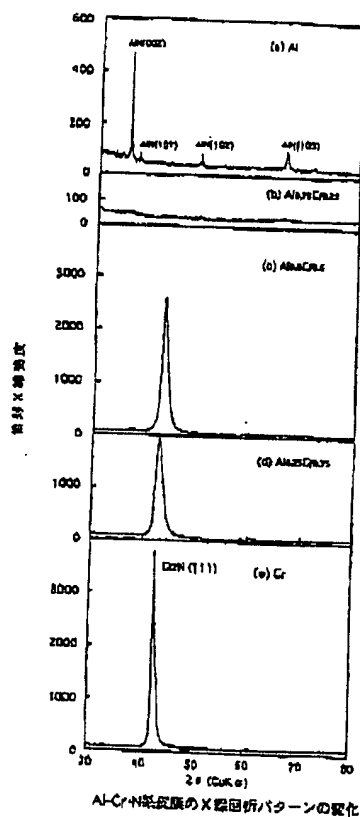
【図5】実施例2で形成されたAl-Cr-N系皮膜を1000℃で30時間酸化雰囲気中で保持後、急冷した皮膜、のオージェ分析による組成分布図。

【図6】本発明実施例1で用いたイオンブレーティング装置の概略構成図。

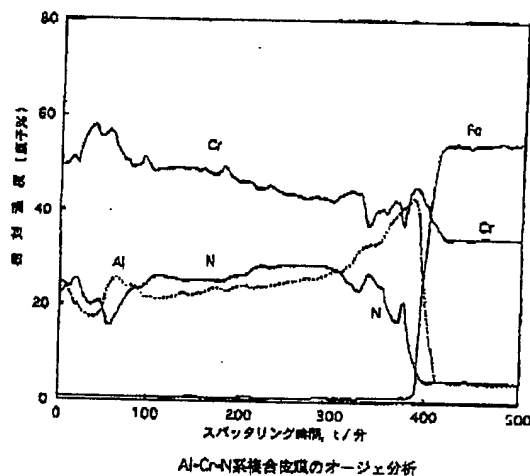
【符号の説明】

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 1: 真空チャンバー,     | 2: ルツボ, 2a: 電子銃       |
| 3: 基板,          | 4: プローブ (イオン化促進用補助電極) |
| 5: 反応ガス供給自動調整弁, | 6: ヒータ                |
| 7: 発光分光分析装置,    | 8: 質量分析装置             |
| 9: 電子銃電源,       | 10: プラズマ制御装置          |
| 11: フィラメント電源,   | 12: フィラメント            |

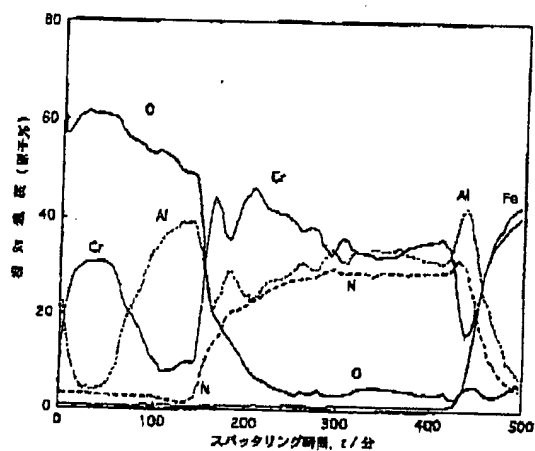
【図1】



【図2】

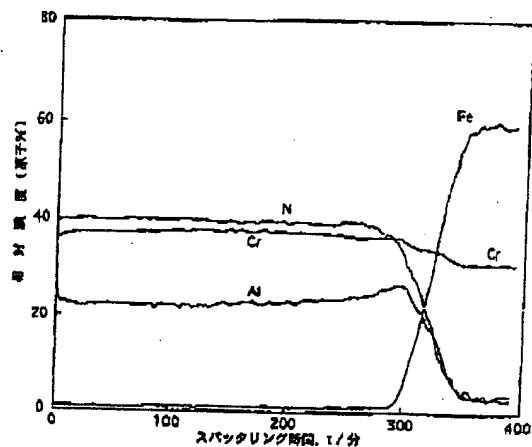


【図3】



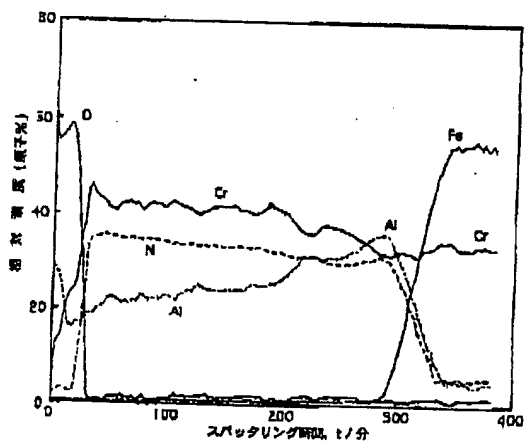
1000℃から急冷したAl-C-N系合金皮膜のオージェ分析

【図4】



AlCrをターゲットとしてスパッタリング法にて作製した皮膜のオージェ分析

【図5】

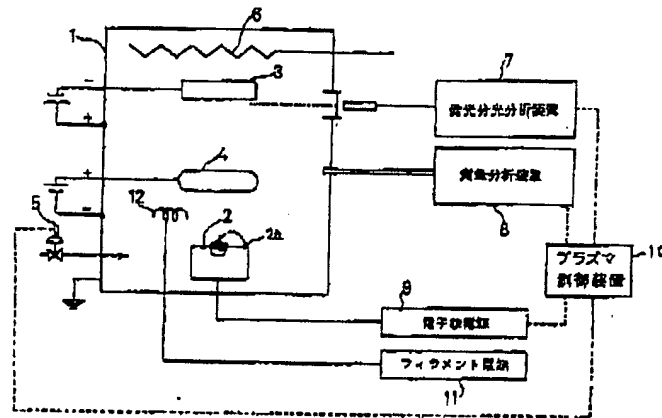


スパッタリング法にて作製した皮膜を1000℃から急冷したオージェ分析

(6)

特開平10-25566

【図6】



**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:42:50 JST 09/29/2005

Dictionary: Last updated 09/09/2005 / Priority:

**FULL CONTENTS****[Claim(s)]**

[Claim 1] From the source of aluminum steam arranged in a vacuum chamber, and Cr steam, generate aluminum steam and Cr steam and nitrogen gas is simultaneously introduced in a vacuum chamber. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of mixed steam of said aluminum and Cr, and nitrogen gas form on a substrate.

[Claim 2] Using the crucible arranged in a vacuum chamber, fuse aluminum and Cr, generate mixed steam of aluminum and Cr, and nitrogen gas is simultaneously introduced in a vacuum chamber. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of said mixed steam and nitrogen gas form on a substrate.

[Claim 3] Use sputtering or arc discharge for the target of aluminum and Cr arranged in a vacuum chamber, generate mixed steam of aluminum and Cr, and nitrogen gas is simultaneously introduced in a vacuum chamber. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of said mixed steam and nitrogen gas form on a substrate.

[Claim 4] The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating according to claim 2 or 3 characterized by the metal or the target in a crucible being what consists of 25 to aluminum 75 atom %, and 75 to Cr 25 atom %.

**Detailed Description of the Invention]**

0001]

[Field of the Invention] The invention in this application relates to the method of forming on a substrate the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which raised the high temperature-proof oxidization characteristic by leaps and bounds using ion plating.

0002]

[Description of the Prior Art] Development of the technology which forms a high-value added coat on a substrate is conventionally tried briskly using the PVD methods including ion plating. And since it has the outstanding abrasion resistance and the fanciness which are not in the former, many TiN coats on a tool, a metallic mold, glasses, the frame of a clock, etc. with which application is progressing most by ion plating are applied. However, since oxidization will start if a TiN coat becomes about 500 degrees C or more, the application to a machine part, a tool, a metallic mold, etc. which are exposed to high temperature is impossible. Then, generally raising the acid-proof-ized characteristic is performed to TiN by adding aluminum as improvement technology now. However, with this improvement technology, even at most 800 degrees C of a heat-resistant temperature are a limit, and the present condition is that the improvement technology of the acid-proof-ized characteristic of hot [beyond it] does not exist.

0003]

[Means for solving problem] As a result of advancing research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, invention-in-this-application persons succeed in making the compound hard anodic oxide coating which improved the high temperature-proof oxidization characteristic by leaps and bounds as compared with the former form on a substrate using ion plating, and came to make the invention in this application.

0004] That is, the invention in this application is a method of forming the compound hard anodic oxide coating of the following composition.

- 1) From the source of aluminum steam arranged in a vacuum chamber, and Cr steam, generate aluminum steam and Cr steam and introduce nitrogen gas in a vacuum chamber simultaneously. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of mixed steam of said aluminum and Cr, and nitrogen gas form on a substrate.
- 2) Using the crucible arranged in a vacuum chamber, fuse aluminum and Cr, generate mixed steam of aluminum and Cr, and introduce nitrogen gas in a vacuum chamber simultaneously. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of said mixed steam and nitrogen gas form on a substrate.
- 3) Use sputtering or arc discharge for the target of aluminum and Cr arranged in a vacuum chamber, generate mixed steam of aluminum and Cr, and introduce nitrogen gas in a vacuum chamber simultaneously. The method of forming the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidization characteristic by ion plating characterized by making the aluminum-Cr-N system compound hard anodic oxide coating which is the reaction product of said mixed steam and nitrogen gas form on a



substrate.

(4) a crucible — inside — metal — or — a target — aluminum — 25 — 75 — an atom — % — Cr — 75 — 25 — an atom — % — from — becoming — a thing — it is — things — the feature — carrying out — (— two —) — a clause — or — (— three —) — a clause — a description — ion — plating — depending — proof — high temperature — oxidization — the characteristic — having excelled — composite — hard anodic oxide coating — formation — a method .

[0005] In the above, although the method of depending on an electron gun, the method of depending on a HORO cathode, the method of depending on sputtering, the method of depending on arc discharge, etc. are mentioned to the evaporation method of the metal in ion plating, any method is employable as operation of this invention. Namely, what is necessary is to evaporate aluminum and Cr in a vacuum by a certain method, to introduce nitrogen simultaneously, to generate plasma, and just to carry out membrane formation of the reaction product on a substrate. When based on an electron gun, two evaporation sources (crucible) of aluminum and Cr are required, but one will be available if the mixture of the AlCr alloy of a suitable composition ratio or aluminum grain, and Cr grain is used. When the number of evaporation sources is two, the output of each electron gun can be adjusted and each amount of evaporation of aluminum and Cr can be controlled. When the number of evaporation sources is one, the mixture of an AlCr alloy or aluminum grain suitable for the composition ratio of aluminum and Cr made into the purpose, and Cr grain is used. When adopting the sputtering method and an arc discharge method, two targets, aluminum and Cr, may be used, and if it is the target of an aluminum/Cr composition ratio of the coat made into the purpose, membranes can be easily formed by one. Since formation of the coat which has the high temperature-proof oxidization characteristic of having excelled very much on the substrate is attained, it is desirable to use what becomes the metal or the target in the crucible in a vacuum chamber from 25 to aluminum 75 atom % and 75 to Cr 25 atom %.

[0006] The aluminum-Cr-N system film with which the feature of the coat formed of this invention requires for this invention that whose use up to 800 degrees C was a limit by the conventional Ti-aluminum-N system film is that use at 1000 degrees C or more is also possible. In addition, the aluminum/Cr atom ratio in an aluminum-Cr-N system coat has it, in order that that it is 0.1-2.0 may show the high temperature-proof oxidization characteristic of having excelled especially. [ desirable ]

[0007]

[Mode for carrying out the invention] Next, an example explains the form of operation of this invention.

[0008]

[Working example]

Example 1: The aluminum-Cr-N system coat was formed in drawing 6 by the activated-reactive-evaporation method (the ARE method) using the ion plating equipment in which an outline composition figure is shown. A vacuum chamber and 2 among a figure a crucible and 1a an electron gun and 3 for one A substrate, 4 — a probe (auxiliary electrode for ionization promotion), and 5 — a reactant gas supply automatic adjustment valve and 6 — as for an electron gun power supply and 10, luminescence spectrum equipment and 8 are [ a TIRAMENTO power supply and 12 ] filaments plasma control equipment and 11 a mass spectroscopy and 9 a heater and 7. Put an AlCr alloy into a crucible, introduce nitrogen as reactant gas, and 180mA of EB EMISSION current, processing pressure  $1.3 \times 10^{-4}$  Torr, the probe voltage 90V, and bias voltage — it held for 30 minutes with 50V, the filament current 22A, and the substrate temperature of 350 degrees C, and membranes were formed to SKH51 substrate by the activated-reactive-evaporation method (the ARE method). As a result, the aluminum-Cr-N compound coat which can be borne also in 1-hour oxidization atmosphere at 900 degrees C was formed on the SKH51 board. The vapor deposition alloys used as an evaporation source in a crucible for the experiment were six sorts of AlCr alloys, and Cr content of them was the thing of five atom %, ten atom %, 20 atom %, 25 atom %, 50 atom %, and 75 atom %. As a result, membranes were able to be formed also in the thing of which Cr content. In addition, membrane formation the case where only aluminum is used as an evaporation alloy, and at the time of using only Cr was also performed. Change of the X diffraction pattern of the various coats obtained when changing the composition ratio of aluminum and Cr of an evaporation source in the above-mentioned experiment is shown in drawing 1 . the inside of a figure, the thing which, as for (a), an evaporation source becomes from aluminum, the thing which (b) becomes from aluminum 75 atom % and Cr 25 atom %, the thing which (c) becomes from aluminum 50 atom % and Cr 50 atom %, and (d) — aluminum 25 atom %, Cr 75 atom %, \*\* et al. — so-called — and (e) shows what consists of Cr. Although membranes can be formed also about composition [ which ] from drawing 1 , it turns out that a crystal structure changes bordering on b) aluminum 75 atom % and Cr 25 atom %. As for the high temperature-proof oxidization characteristic of the obtained coat, six sorts of coats [ no ] oxidized under 900-degree C high temperature, and at least 1000 degrees C of coats in particular obtained using the evaporation source of alloy composition of aluminum 50 atom % Cr 50 atom % did not oxidize. The aluminum-Cr-N system film became distinct [ that the high temperature-proof oxidization characteristic improves by about 200 degrees C as compared with the conventional Ti-aluminum-N system film (high temperature-proof oxidization characteristic of 800 degrees C or less) ] from the above thing.

[0009] The composition distribution by the Auger analysis of the coat which used and created the aluminum 50 atom % Cr 50 atom % alloy as said evaporation source to drawing 2 is shown. Although aluminum, Cr, and nitrogen are distributed from the result quite distorted, it turns out that the nitriding thing of aluminum and Cr is formed. the thickness of the obtained aluminum-Cr-N system film — the surface — oh, when the level difference of the coat was measured by \*\*\*, it was about 1.2 micrometers. When weld slag is carried out from the surface, and iron which is composition of a substrate appears in about 400 minutes like drawing 2 , it converts into film thickness and is equivalent to about 1.2 micrometers for weld slag time 400 minutes. Moreover, in Hv, the obtained coat was about 100 (10g of loads) hardness, and was a value almost near TiN. The result of the Auger analysis after carrying out rapid cooling of this coat after maintenance in 1-hour oxidization atmosphere at 1000 degrees C is shown in drawing 3 . As shown in a figure, weld slag time about 450 minutes have thickness of the coat including a layer of oxides. Since oxygen decreases rapidly in weld slag about 150 minutes, the thickness which has oxidized is considered to be about 1/3 of the whole coat, but the nitrided portion still remains and it turns out that oxidization has not reached by a substrate only within a film.

[0010] Example 2: When aluminum 50 atom % Cr 50 atom % was targeted and membrane formation of the aluminum-Cr-N system film was tried by the sputtering method which is one of the ion plating, membranes were able to be formed like the result in the ARE method. the obtained membrane formation became clear [ not oxidizing ] also in 1000 degrees C like what was created by the ARE method. The composition distribution by Auger of the coat created by the sputtering method is shown in drawing 4 . If aluminum, Cr, and the nitrogen of the coat created by the sputtering method are contrasted with what was created by the ARE method, they are distributed uniformly. The result of the Auger analysis after carrying out rapid cooling of this coat after maintenance in oxidization atmosphere for 0 minutes at 1000 degrees C is shown in drawing 5 . Drawing 5 shows that oxidization has the high temperature-proof oxidization

characteristic of having stopped only on the surface mostly and having excelled like the coat by the ARE method of a coat.  
[0011]

[Effect of the Invention] According to [ above-mentioned passage ] this invention, it becomes possible to protect the metal parts exposed to high temperature oxidation atmosphere in all the fields of \*\*, industrial world, and metal goods from oxidation, and the use of manufacture is conventionally attained also under the environment which has used only difficult and expensive ceramic products

\*\* . [ the compound hard anodic oxide coating excellent in the high temperature-proof oxidation characteristic by the conventional ion plating ] Since around 1000 degrees C can be raised when 800 degrees C is application limits, the endurance of the industrial commodity exposed to high temperature can be raised by leaps and bounds, and the industrial application field can be extended sharply.

\*\* . Even if it does not use new equipment, with conventional equipment, the high temperature-proof oxidation compound coat concerning this invention can form inexpensive.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The X diffraction pattern figure of the coat formed in the example 1 of this invention.

[Drawing 2] The composition distribution map by Auger of a coat who was excellent in the high temperature-proof [ aluminum-Cr-N system ] oxidation characteristic created in the example 1 using an aluminum50 atom %Cr50 atom % alloy as an evaporation source.

[Drawing 3] The composition distribution map by the Auger analysis of coat \*\* which carried out rapid cooling of the coat which was excellent in the high temperature-proof [ aluminum-Cr-N system ] oxidation characteristic created using the aluminum50 atom %Cr50 atom % alloy in the example 1 after maintenance in 1-hour oxidation atmosphere at 1000 degrees C.

[Drawing 4] The composition distribution map by Auger of the aluminum-Cr-N system coat formed considering aluminum50 atom %Cr50 atom % as a target by the sputtering method in the example 2.

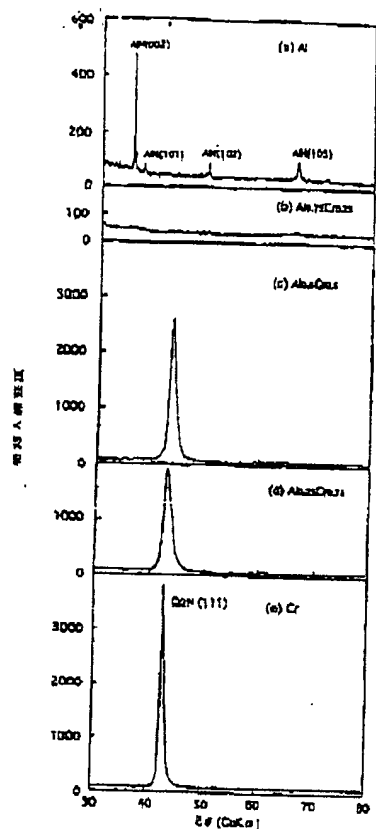
[Drawing 5] The composition distribution map by the Auger analysis of coat \*\* which carried out rapid cooling of the aluminum-Cr-N system coat formed in the example 2 after maintenance in oxidation atmosphere for 30 minutes at 1000 degrees C.

[Drawing 6] The outline composition figure of the ion plating equipment used in this invention example 1.

[Explanations of letters or numerals]

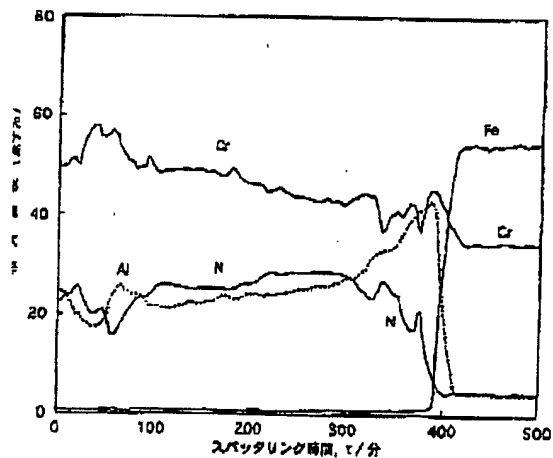
- 1: Vacuum chamber 2: A crucible, 2a:electron gun
- 3: Substrate 4: Probe (auxiliary electrode for ionization promotion)
- 5: Reactant gas supply automatic adjustment valve 6: Heater
- 7: Quantometer 8: Mass spectroscope
- 9: Electron gun power supply 10: Plasma control equipment
- 11: Filament power supply 12: Filament

[Drawing 1]



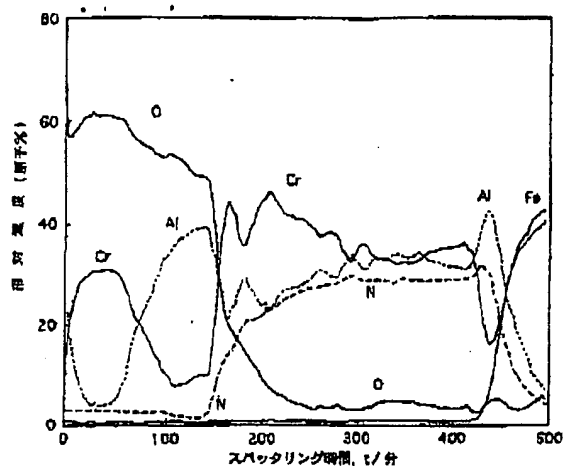
Al-Cr-N系皮膜のX線回折パターンの変化

[Drawing 2]



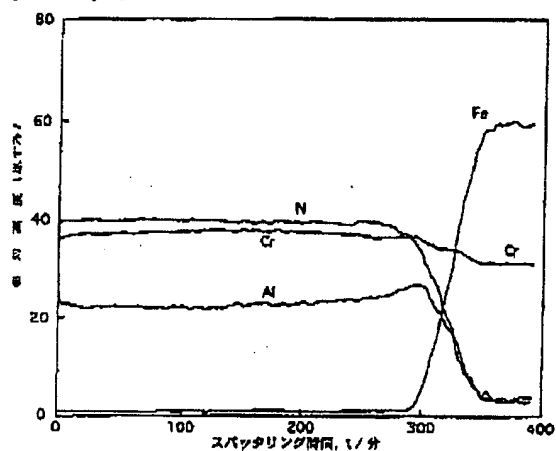
Al-Cr-N系合金皮膜のオージェ分析

[Drawing 3]



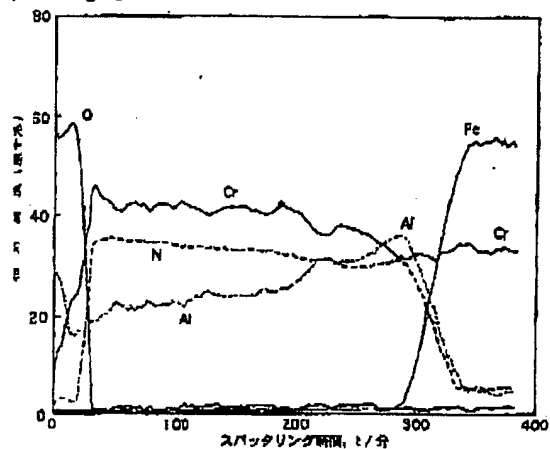
1000℃から急冷したAl-Cr-N系合金皮膜のオージェ分析

[Drawing 4]



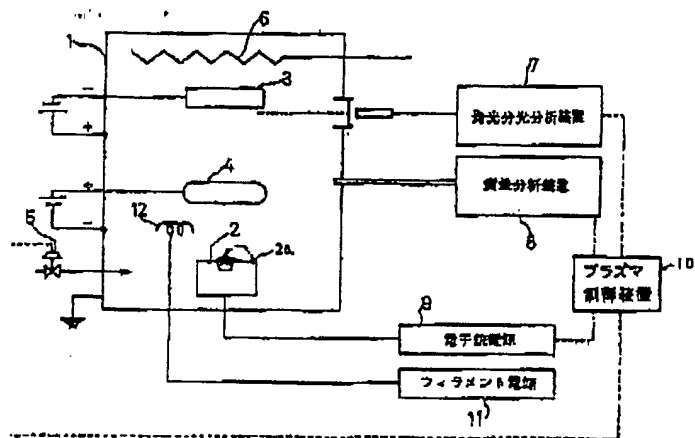
AlCrをターゲットとしてスパッタリング法にて作製した皮膜のオージェ分析

[Drawing 5]



スパッタリング法にて作製した皮膜を1000℃から急冷したオージェ分析

Drawing 6]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**